

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-16452

(43)公開日 平成7年(1995)1月20日

(51)Int.Cl.⁶

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

B 0 1 J 20/06

B 7202-4G

C 0 1 G 25/00

// C 0 4 B 35/00

C 0 4 B 35/ 00

H

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 4 頁)

(21)出願番号

特願平5-149358

(22)出願日

平成5年(1993)6月21日

(71)出願人 000176660

三徳金属工業株式会社

兵庫県神戸市東灘区深江北町4丁目14番34号

(72)発明者 室田 忠俊

神戸市東灘区深江北町4丁目14番34号 三徳金属工業株式会社内

(72)発明者 山本 和弘

神戸市東灘区深江北町4丁目14番34号 三徳金属工業株式会社内

(72)発明者 青笹 繁

神戸市東灘区深江北町4丁目14番34号 三徳金属工業株式会社内

(74)代理人 弁理士 酒井 一 (外1名)

(54)【発明の名称】 酸素吸収・放出能を有する複合酸化物及びその製造法

(57)【要約】

【構成】 酸化セリウム、酸化ジルコニウム及び酸化ハフニウムを含有する複合酸化物であって、該複合酸化物は、酸化セリウム4.99~98.99重量%と、酸化ジルコニウム1~95重量%と、酸化ハフニウム0.01~20重量%とを含み、かつ400~700℃において、 $100\mu\text{mol/g}$ 以上の酸素吸収・放出能を有し、900℃、5時間加熱後の比表面積が $10\text{m}^2/\text{g}$ 以上を示すことを特徴とする酸素吸収・放出能を有する複合酸化物及びその製造法。

【効果】 本発明の複合酸化物は、優れた酸素吸収・放出能を有し、且つ900℃、5時間加熱後の比表面積が $10\text{m}^2/\text{g}$ 以上という高温耐久性を示すので、触媒分野及びセラミックス分野において極めて有用である。また本発明の製造法では、前記複合酸化物を、再現性良く容易に製造することができる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 酸化セリウム、酸化ジルコニウム及び酸化ハフニウムを含有する複合酸化物であって、該複合酸化物は、酸化セリウム 4.99～98.99 重量%と、酸化ジルコニウム 1～95 重量%と、酸化ハフニウム 0.01～20 重量%とを含み、かつ 400～700℃において、 $100\mu\text{mol/g}$ 以上の酸素吸収・放出能を有し、900℃、5 時間加熱後の比表面積が $10\text{m}^2/\text{g}$ 以上を示すことを特徴とする酸素吸収・放出能を有する複合酸化物。

【請求項 2】 前記複合酸化物が、更に酸化チタン、酸化タングステン、酸化ニッケル、酸化銅、酸化鉄、酸化アルミニウム、酸化珪素、酸化ベリリウム、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化ストロンチウム、酸化バリウム、酸化ラジウム、セリウム以外の希土類金属酸化物又はこれらの混合物を含むことを特徴とする請求項 1 記載の酸素吸収・放出能を有する複合酸化物。

【請求項 3】 セリウムイオン、ジルコニウムイオン及びハフニウムイオンを含む溶液と、アンモニア水溶液、重炭酸アンモニウム水溶液又はシュウ酸水溶液とを混合して、セリウム、ジルコニウム及びハフニウム含有複合塩沈殿物を調製した後、該複合塩沈殿物を 300℃以上で焼成することを特徴とする請求項 1 記載の酸素吸収・放出能を有する複合酸化物の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、排ガス清浄用触媒、セラミックス等に利用可能であり、特に優れた酸素吸収・放出能を有する複合酸化物及びその製造法に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、酸化セリウムは、排ガス清浄用触媒、セラミックス等として大量に使用されており、例えば触媒分野においては、酸化雰囲気下で酸素を吸収し、還元雰囲気下で酸素を放出するという酸化セリウムの特性を利用して、排ガス成分である $\text{HC} \cdot \text{CO} \cdot \text{NO}_x$ 等に対する浄化率の向上等が行われており、またセラミックス分野においては、前記酸化セリウムの特性を利用して、固体電解質等の導電性セラミックス等に利用されている。このような従来の酸化セリウムは、通常、例えばセリウムの硝酸塩溶液又は塩酸塩溶液に、シュウ酸若しくは重炭酸アンモニウムを添加し、得られる沈殿物をろ別、洗浄、乾燥及び焼成する方法等により製造されている。

【0003】 しかしながら、前記方法等により製造された従来の酸化セリウムを主成分とする酸化物は、酸素吸収・放出能を有するものの、400～700℃においては十分な酸素を吸収・放出できず、またそれ以上の高温加熱後においては比表面積が小さくなるため、性能が低下する等の欠点がある。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 従って本発明の目的は、特に優れた酸素吸収・放出能と高温耐久性とを有する新規な複合酸化物及びその製造法を提供することにある。

【0005】 本発明の別の目的は、特に優れた酸素吸収・放出能と高温耐久性とを有する複合酸化物を、再現性良く、且つ容易に調製することが可能な製造法を提供することにある。

【0006】

10 【課題を解決するための手段】 本発明によれば、酸化セリウム、酸化ジルコニウム及び酸化ハフニウムを含有する複合酸化物であって、該複合酸化物は、酸化セリウム 4.99～98.99 重量%と、酸化ジルコニウム 1～95 重量%と、酸化ハフニウム 0.01～20 重量%とを含み、かつ 400～700℃において、 $100\mu\text{mol/g}$ 以上の酸素吸収・放出能を有し、900℃、5 時間加熱後の比表面積が $10\text{m}^2/\text{g}$ 以上を示すことを特徴とする酸素吸収・放出能を有する複合酸化物が提供される。

20 【0007】 また本発明によれば、セリウムイオン、ジルコニウムイオン及びハフニウムイオンを含む溶液と、アンモニア水溶液、重炭酸アンモニウム水溶液又はシュウ酸水溶液とを混合して、セリウム、ジルコニウム及びハフニウム含有複合塩沈殿物を調製した後、該複合塩沈殿物を 300℃以上で焼成することを特徴とする前記酸素吸収・放出能を有する複合酸化物の製造法が提供される。

【0008】 以下本発明を更に詳細に説明する。

30 【0009】 本発明の酸素吸収・放出能を有する複合酸化物（以下複合酸化物 1 と称す）は、必須成分として酸化セリウム 4.99～98.99 重量%と、酸化ジルコニウム 1～95 重量%と、酸化ハフニウム 0.01～20 重量%とを含有する。この際、各成分の含有割合が前記範囲外の場合には十分に性能を発揮することができない。更に必須成分である酸化セリウム、酸化ジルコニウム及び酸化ハフニウムの他に、酸化チタン、酸化タングステン、酸化ニッケル、酸化銅、酸化鉄、酸化アルミニウム、酸化珪素、酸化ベリリウム、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化ストロンチウム、酸化バリウム、酸化ラジウム等の金属酸化物、セリウム以外の希土類金属酸化物又はこれらの混合物を含有してもよい。前記他の金属酸化物の含有割合は、複合酸化物の全重量に対して 0～10 重量%であるのが好ましい。

40 【0010】 また本発明の複合酸化物 1 は、400～700℃の温度範囲において、 $100\mu\text{mol/g}$ 以上、好ましくは $150\mu\text{mol/g}$ 以上の酸素吸収・放出能を有する。また 900℃、5 時間加熱後の比表面積が $10\text{m}^2/\text{g}$ 以上を示し、好ましくは 800℃、5 時間加熱後の比表面積が $30\text{m}^2/\text{g}$ 以上、特に好ましくは 50 $0\text{m}^2/\text{g}$ 以上である。前記複合酸化物 1 は、前記酸素

吸収・放出能及び特定温度で特定時間加熱した場合に、前記比表面積を有しておれば特に限定されるものではなく、その形状は、例えば球形、立方型等であるのが好ましい。また粒径は、 $0.1 \sim 0.5 \mu\text{m}$ であるのが好ましい。

【0011】本発明の複合酸化物1を調製するには、まずセリウムイオン、ジルコニウムイオン及びハフニウムイオンを含む溶液と、アンモニア水溶液、重炭酸アンモニウム水溶液又はシュウ酸水溶液とを混合し、セリウム、ジルコニウム及びハフニウム含有複合塩沈殿物を調製する。該セリウムイオン、ジルコニウムイオン及びハフニウムイオンを含む溶液は、例えば硝酸セリウム水溶液と、硝酸ジルコニウム水溶液と、硝酸ハフニウム水溶液とを混合する方法等により得ることができ、またこの際、必要に応じてチタンイオン、タングステンイオン、ニッケルイオン、銅イオン、鉄イオン、アルミニウムイオン、珪素イオン、ベリリウムイオン、マグネシウムイオン、カルシウムイオン、ストロンチウムイオン、バリウムイオン、ラジウムイオン、セリウムイオン以外の他の希土類金属イオン又はこれらの混合イオンを含む溶液を混合することもできる。該セリウムイオン、ジルコニウムイオン及びハフニウムイオンを含む溶液の濃度は、各イオンを酸化物換算して、好ましくは $30 \sim 200 \text{ g/l}$ 、特に好ましくは $50 \sim 100 \text{ g/l}$ の範囲であり、またセリウムイオン、ジルコニウムイオン及びハフニウムイオン、更に必要に応じて添加混合する他の金属イオンの配合割合は、酸化物としての重量比で $4.99 \sim 98.99 : 1 \sim 95 : 0.01 \sim 20 : 0 \sim 10$ である。更に前記アンモニア水溶液を用いる場合の濃度は、好ましくは $1 \sim 2 \text{ N}$ 、特に好ましくは $1 \sim 1.5 \text{ N}$ 、重炭酸アンモニウム水溶液を用いる場合の濃度は、好ましくは $50 \sim 200 \text{ g/l}$ 、特に好ましくは $100 \sim 150 \text{ g/l}$ 、シュウ酸水溶液を用いる場合の濃度は $50 \sim 100 \text{ g/l}$ 、特に好ましくは $50 \sim 60 \text{ g/l}$ の範囲である。また前記セリウムイオン、ジルコニウムイオン及びハフニウムイオンを含む溶液と、アンモニア水溶液、重炭酸アンモニウム水溶液又はシュウ酸水溶液との混合割合は、それぞれ重量比で $1 : 1 \sim 1 : 10$ が好ましい。この際得られる複合塩沈殿物は、例えば複合水酸化物等である。

【0012】次いで前記複合塩沈殿物を 300°C 以上、好ましくは $300 \sim 400^\circ\text{C}$ において焼成することにより本発明の複合酸化物を製造することができる。また本発明の製造方法においては、必要に応じて前記複合塩沈殿物を焼成する前に、予め水熱処理等してから、前記焼成工程を行うこともできる。該水熱処理は、通常のオートクレーブ等により実施でき、その際の温度は $100 \sim 135^\circ\text{C}$ 、処理時間は $0.5 \sim 1$ 時間の範囲であることが望ましい。前記焼成温度が 300°C 未満の場合には、酸化物になりにくい。また焼成時間は $1 \sim 10$ 時間行う

のが好ましい。

【0013】本発明の製造法により得られる複合酸化物は、そのまま使用することもできるが、例えば希土類硝酸塩等を添加して用いることもできる。

【0014】

【発明の効果】本発明の複合酸化物は、酸化セリウム、酸化ジルコニウム及び酸化ハフニウムを必須成分として含み、かつ $400 \sim 700^\circ\text{C}$ の温度範囲において、 $100 \mu\text{mol/g}$ 以上の酸素吸収・放出能を有し、 900°C 、5時間加熱後の比表面積が $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上を示すので、従来の酸化セリウムに代えて触媒分野及びセラミックス分野において極めて有用である。また本発明の製造法では、優れた酸素吸収・放出能及び高温耐久性を有する本発明の複合酸化物を、再現性良く容易に製造することができる。

【0015】

【実施例】以下本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0016】

【実施例1】高純度硝酸セリウム溶液（三徳金属工業株式会社製、純度99.9%）を水に溶解して調製した、酸化セリウム濃度 300 g/l の硝酸セリウム水溶液 149.5 ml に、硝酸ジルコニウム溶液（第一希元素株式会社製、純度99%）を水に溶解して調製した、酸化ジルコニウム濃度25重量%の硝酸ジルコニウム水溶液 13 ml と、硝酸ハフニウム（和光純薬工業株式会社製、純度97%）を水に溶解して調製した酸化ハフニウム濃度 10 g/l の硝酸ハフニウム水溶液 15 ml とを混合し、 $\text{Ce} : \text{Zr} : \text{Hf} = 89.7 : 10 : 0.3$ （重量比）とし、複合酸化物濃度 50 g/l としたセリウムイオン、ジルコニウムイオン及びハフニウムイオン含有溶液を調製した。次いで、得られた溶液1リットルに、別に調製した 150 g/l 重炭酸アンモニウム水溶液1リットルを添加混合し、セリウム、ジルコニウム及びハフニウム含有複合炭酸塩の沈殿を 50 g 得た。得られた複合炭酸塩を 300°C で5時間焼成し、比表面積が $85 \text{ m}^2/\text{g}$ のセリウム、ジルコニウム及びハフニウム含有複合酸化物 50 g を得た。得られた複合酸化物の 900°C 、5時間加熱後の比表面積は $28 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。また複合酸化物の酸素吸収・放出量を測定するために、筒状炉中に、複合酸化物 1 g を仕込み、水素ガス及び酸素ガスを流し込みながら、ガスクロマトグラフィーにより測定したところ、酸素吸収・放出能は、 $400 \sim 700^\circ\text{C}$ において、 $153 \mu\text{mol/g}$ であった。また複合酸化物中の酸化セリウム、酸化ジルコニウム及び酸化ハフニウムの含有割合は、それぞれ89.7重量%、10重量%及び0.3重量%であった。

【0017】

【実施例2】実施例1で調製した硝酸セリウム水溶液 15 ml と、硝酸ジルコニウム水溶液 40 ml と、硝酸

5

ハフニウム水溶液 50 ml とを混合し、Ce : Zr : Hf = 69 : 1 : 30 (重量比) とし、複合酸化物濃度 50 g/l としたセリウムイオン、ジルコニウムイオン及びハフニウムイオン含有溶液を調製した。次いで、実施例 1 と同様に行って比表面積 81 m²/g の複合酸化物 50 g を得た。得られた複合酸化物の 900℃、5 時間加熱後の比表面積は 29 m²/g、酸素吸収・放出能は、400~700℃において、160 μmol/g であった。また複合酸化物中の酸化セリウム、酸化ジルコニウム及び酸化ハフニウムの含有割合は、それぞれ 69 重量%、1 重量% 及び 30 重量% であった。

【0018】

【実施例 3】実施例 1 で調製した硝酸セリウム水溶液 142 ml と、ジルコニウム全量に対してハフニウムを 3 重量% 含有する硝酸ジルコニウム含有溶液を水に溶解して調製した酸化ジルコニウム濃度 25 重量% の硝酸ジル

6

コニウム含有水溶液 13 ml と、硝酸ネオジウム (三徳金属工業株式会社、純度 99.9%) を水に溶解して調製した酸化ネオジウム濃度 100 g/l の硝酸ネオジウム水溶液 25 ml とを混合し、Ce : Zr : Hf : Nd = 85 : 9.7 : 0.3 : 5 (重量比) とし、複合酸化物濃度 50 g/l としたセリウムイオン、ジルコニウムイオン、ハフニウムイオン及びネオジウムイオン含有溶液を調製した。次いで、実施例 1 と同様に行って比表面積 103 m²/g の複合酸化物 50 g を得た。得られた複合酸化物の 900℃、5 時間加熱後の比表面積は 32 m²/g、酸素吸収・放出能は、400~700℃において、176 μmol/g であった。また複合酸化物中の酸化セリウム、酸化ジルコニウム、酸化ハフニウム及び酸化ネオジウムの含有割合は、それぞれ 85 重量%、9.7 重量%、0.3 重量% 及び 5 重量% であった。